

POWERED BY Dialog

COATING SOLUTION COMPOSITION FOR FORMING SILICA FILM AND FORMATION OF SILICA FILM**Publication Number:** 11-029316 (JP 11029316 A) , February 02, 1999**Inventors:**

- SATO TERUBUMI
- NISHIDE RIICHI
- SAKASHITA YOSHIAKI

Applicants

- TEIKOKU CHEM IND CORP LTD

Application Number: 09-219702 (JP 97219702) , July 09, 1997**International Class:**

- C01B-033/12
- B05D-007/24
- C01B-013/32
- C01B-033/152
- C03C-017/25

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating solution composition for forming a silica film, having excellent stability and a long preservation period, by reacting an alkoxysilane with a saccharide or a saccharide derivative in a solvent comprising a lower alcohol as a main component. **SOLUTION:** A catalyst such as hydrochloric acid or sulfuric acid and a saccharide such as glycerose, erythrose or threose or a saccharide derivative such as gluconic acid or lactone are dispersed or dissolved in a solvent comprising a lower alcohol such as methanol, ethanol, n-propanol or isopropanol and then an alkoxysilane of the formula Si(OR)_4 (R is a 1-4C lower alkyl) is added to the dispersion or solution, heated and reacted. Then the reaction mixture is neutralized with a basic substance to give a coating solution composition for forming a silica film. The composition is applied to a substrate such as a metal or glass, dried at a room temperature or $\leq 100^\circ\text{C}$ relatively low temperature and baked at $\geq 500^\circ\text{C}$ high temperature to give a transparent silica film. **COPYRIGHT:** (C)1999,JPO

JAPIO

© 2005 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.
Dialog® File Number 347 Accession Number 6087801

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29316

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 1 B 33/12		C 0 1 B 33/12	C
B 0 5 D 7/24	3 0 2	B 0 5 D 7/24	3 0 2 Y
C 0 1 B 13/32		C 0 1 B 13/32	
33/152		33/152	B
C 0 3 C 17/25		C 0 3 C 17/25	A
審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 4 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-219702

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月9日

(71) 出願人 000215796

帝国化学産業株式会社

大阪府大阪市西区北堀江 1 丁目 1 番 18 号

(72) 発明者 佐藤 光史

東京都八王子市別所 2 - 29 エストラーク

長池 4 - 501

(72) 発明者 西出 利一

福島県郡山市本町 2 - 21 - 5 テオリア郡

山 307 号

(72) 発明者 阪下 好嗣

兵庫県伊丹市千僧 5 丁目 41 番地 帝国化学
産業株式会社伊丹工場内

(54) 【発明の名称】 シリカ膜作成用塗布液組成物およびシリカ膜形成方法

(57) 【要約】

【目的】 シリカ厚膜を形成することに適した塗布液組成物の提供

【解決手段】 アルコキシシランと糖または糖の誘導体とを低級アルコールを主とした溶媒中で反応させることによって得られる溶液。該溶液の塗布、乾燥、焼成によりシリカ膜の厚膜を形成することが出来る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルコキシシランと、糖または糖の誘導体との反応生成物を成分とし、低級アルコールを主とする溶媒を用いたシリカ膜作成用塗布液組成物

【請求項2】アルコキシシランが一般式 $\text{Si}(\text{OR})_4$ (Rは炭素数1~4の低級アルキル基を示す) で示されるアルコキシシランのモノマーまたはオリゴマーである請求項1記載の塗布液組成物

【請求項3】糖または糖の誘導体が単糖類またはその誘導体、二糖類またはその誘導体から選ばれる一種以上である請求項1記載の塗布液組成物

【請求項4】糖の誘導体が糖から誘導される糖アルコール、アセタール、グルコシド、酸またはラクトンである請求項1乃至請求項3に係わる塗布液組成物

【請求項5】アルコキシシランと糖または糖の誘導体との反応生成物の溶液を主成分とするシリカ膜作成用塗布液組成物を基板上に塗布した後、乾燥、焼成することによるシリカ膜作成方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は無機材料表面例えば金属、ガラス等の表面にシリカ膜を形成させる塗布液組成物およびシリカ膜形成方法に関する。シリカ膜を形成させることは、無機材料表面を保護、不動態化、絶縁化する目的で産業上広く用いられている方法である。

【0002】

【従来の技術】従来、シリカ薄膜は金属ケイ素表面を酸素で酸化する基板反応法や、クロロシラン類を気相で分解して無機材料表面に直接シリカ薄膜を形成させるいわゆるCVD法や、 Si または SiO_2 をターゲットとしたスパッター法などによって得られていた。また近年、アルコキシシラン類の加水分解重縮合物のゾル液または／およびコロイド分散液を無機材料表面に塗布、乾燥、焼成して薄膜を形成させるいわゆるゾルーゲル法によって得る研究も盛んに行われている。しかしゾルーゲル法は薄膜形成法としては簡便な方法ではあるものの薄膜形成条件を厳密に制御しないと透明で緻密な膜が得られないこと、一度形成させた乾燥ゲルは除去するのが難しく即ち塗り直しが出来ないこと、ゾルーゲル液の安定性が悪く使用可能な保存期間が短いこと、そしてなによりも厚膜が得られないことなど実用的には多くの問題点が存在する。またCVD法は有害なクロロシラン類を使用すること、CVD法やスパッター法では薄膜形成条件を厳密に制御しないと良質な膜が得られないなどの欠点を有する。さらにCVD法やスパッター法では、高価な成膜装置を使用し、スループットが遅いので得られた膜のコストが高い等の欠点を有する。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、無機材料表面に塗布、乾燥、焼成するという極めて簡便な

方法でシリカ膜を形成させることの出来る組成物および膜形成方法を提供することである。本発明のもう一つの目的は、安定性が良く保存期間の長い塗布液組成物を提供することである。本発明のさらにもう一つの目的はシリカの厚膜を形成させることの出来る塗布液組成物を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は安定性が良く、厚膜を得ることが出来るシリカ膜形成用塗布液について研究を行ったところ、テトラアルコキシシランなどのアルコキシシラン類と糖または糖の誘導体の反応生成物のアルコール溶液がこの目的を満足させることを発見した。例えば、テトラエトキシシランをエタノール中D-グルコースと酸触媒を加えて加熱還流させると、テトラエトキシシランとD-グルコースが反応した反応生成物のエタノール溶液が得られる。この溶液は、室温で3ヶ月保存してもゲル化や性能低下を起こさない。この液をガラス表面にスピニング法、ディップ法、流延法などで塗布し、低温で乾燥した後、500℃以上の高温で数分焼成すると透明なシリカ薄膜が得られる。この方法によって透明な800nmのシリカ厚膜を得ることが出来た。テトラアルコキシシランを用いたゾルーゲル法コーティングでは、一般に、一回のコーティングと焼成で約300nm以上のシリカ厚膜を形成させようとする、膜にクラックが入ったり、不透明化や剥離が起こったりして透明膜を得るのが難しい(ゾルーゲル法の科学、アグネ承風社刊)が、本発明の溶液組成物を用いれば透明な厚膜が簡便に得られる。このことは産業上の利用範囲を大きく拡大するものである。

【0005】本発明の塗布液はつぎのようにして調製することが出来る。即ちエタノールなどのアルコールにグルコース、グルコノラクトンなどの糖または糖の誘導体を分散させておき、これにテトラエトキシシランなどのアルコキシシランと硝酸などの酸触媒を加え数時間加熱還流させる。糖は次第に反応して溶解し、最終的に透明な溶液になる。このようにして得られた溶液はそれだけでシリカ厚膜形成に充分使用できるのであるが、これにアミンなどの塩基性物質を加えて中和すると膜の透明性が向上する。液が塩基性になると安定性が損なわれるので中性または酸性側に止めるのがよい。また、膜の透明性を増すために少量の水(例えばケイ素に対して3倍モル以下)の添加が有効である。

【0006】アルコキシシランと糖または糖の誘導体の量は、単糖類の場合、糖または糖の誘導体1分子に対してアルコキシシラン2分子が反応すると考えられるので、この比率を基準に適宜選択できる。二糖類の場合は糖または糖の誘導体1分子に対してアルコキシシラン4分子が反応すると考えて良い。このモル比を大幅に越えた糖を用いると反応に時間がかかるかまたは最終的に糖がすべて溶解せず透明液が得られない。等モル量より大

幅に少ない糖を用いると未反応のアルコキシシランが残留し安定性の良い液を得ることが難しい。

【0007】本発明に使用されるアルコキシシランは、一般式 $\text{Si}(\text{OR})_4$ (Rは炭素数1~4の低級アルキル基を示す) で示されるアルコキシシランのモノマーまたはオリゴマーが使用可能であるが、反応速度、液安定性の点から、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシランのモノマーまたはオリゴマーが推奨出来るがこれらに限定されるものではない。また、2種以上のアルコキシシランの混合物を用いることも可能である。アルキル基の炭素数が5以上のアルコキシシランでは反応性に乏しく取り扱いが困難である。

【0008】本発明で反応溶媒として使用される溶媒はメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノールなどの比較的沸点の低い低級アルコールが成膜しやすさの点から適している。必要に応じてこれらのアルコールと混和する極性溶媒を併用することは何ら差し支えない。また、本発明の塗布液の製造に用いられる触媒は、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸が適している。

【0009】本発明に用いることの出来る糖は、単糖類、二糖類から適宜選択して使用出来る。単糖類としては、グリセロース、エリトロース、トレオース、アラビノース、リボース、リキソース、キシロース、グルコース、マンノース、アロース、アルトロース、タロース、ガラクトース、イドース、グロースなどのアルドース、エリツルロース、リブロース、キシルロース、フルクトース、プシコース、タガトース、ソルボースなどのケトースまたはこれらの環状構造体であるピラノース、フラノース類が挙げられるがこれらに限定されるものではない。単糖類の誘導体としては、グルコン酸、グルコノラクトン、糖酸、糖酸モノラクトン、グルクロン酸、グルシトールなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。二糖類としてはスクロース、ラクトース、マルトースなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。三糖類以上の多糖類は加水分解条件下では最終的に単糖類まで分解されるので使用可能であるが、加水分解条件を整えるために多量の水を必要とし、また反応時間が長くなるので多糖類の使用は望ましいことではない。例示したこれらの糖類は2種以上の混合物として用いることが出来る。

【0010】本発明のシリカ膜はつぎのようにして作成できる。アルコキシシランと糖の反応生成物のアルコール溶液をガラスなどの任意の基板上にスピン法、ディップ法、流延法などの方法で塗布する。用いる基板としては任意のガラス基板、SUS等の金属基板、アルミナ等のセラミックス基板等が好適である。塗布した後、室温または100℃以下の比較的低温で溶媒を蒸発させ透明

膜を得る。これを更に500℃以上の高温で焼成すると透明なシリカ膜が得られる。焼成は室温から徐々に昇温していく焼成法や高温炉に投入する方法あるいはこれらの組み合わせによる方法があるが、液の組成に応じて任意の方法を組み合わせることができる。この方法で形成させたシリカ膜上に更に同様の方法で塗布、乾燥、焼成し、複数回重ね塗りをすることも出来るが、本発明の大きな特徴は1回の塗布で厚膜が形成出来ることである。このようにして得られたシリカ膜は、無機材料表面のアンダーコート膜としての不動態膜、トップコート膜としての保護膜として有用なものである。

【0011】実施例1

D-グルコース21.6gをエタノール64gに分散させこれにテトラエトキシシラン25gを加えた。60%硝酸2.76gを加え攪拌しながら湯浴上加熱還流した。加熱開始後約3時間で殆ど透明になり、更に2時間加熱還流して透明な液を得た。この液を一夜放置した後ジ-*n*-ブチルアミン3.4g(硝酸と等モル)を加え1時間加熱還流して淡黄色の透明液を得た。得られた液に水1.27gを加えて更に3時間還流させた。得られた液を、洗浄した5cm角のソーダライムガラスに、500rpm、60秒の条件でスピンコートし、100℃で30分乾燥した後550℃の電気炉に投入し30分焼成した。膜厚800nmの透明膜が得られた。膜の屈折率は1.39であった。

【0012】実施例2

D-グルコース21.6gをエタノール64gに分散させ、これにテトラメトキシシランオリゴマー(重合度約5)14gを加えた。60%硝酸2.76gを加え攪拌しながら湯浴上加熱還流した。加熱開始後約2時間で殆ど透明になり、更に4時間加熱還流して透明な液を得た。冷却したのち、この液の半量にジ-*n*-ブチルアミン1.7gを加え約30分還流させた。得られた液をエタノールで2倍に希釈し実施例1と同様に洗浄した5cm角のソーダライムガラスに、500rpmで5秒、2000rpmで60秒の条件でスピンコートし、100℃で30分プリベークした後550℃の電気炉に投入し30分焼成した。無色透明なシリカ膜が得られた。膜厚は約120nmで、膜の屈折率は1.40であった。

【0013】実施例3

デルターグルコノラクトン21.4gをエタノール64gに分散させ、テトラエトキシシラン25gを加えた。60%硝酸2.76gを加え攪拌しながら湯浴上加熱還流した。加熱開始後約30分で殆ど透明になり、更に5時間加熱還流して透明な液を得た。この液を一夜放置した後ジ-*n*-ブチルアミン3.4g(硝酸と等モル)、水1.3gを加えさらに3時間還流して淡黄色の透明液を得た。得られた液について実施例1と同様にスピンコート、プリベーク、焼成したところ欠陥の無い透明膜が得られた。膜厚は約720nmで膜の屈折率は1.39

であった。

【0013】実施例4

エタノール64g、サッカロース20.54g、テトラエトキシシラン25g、60%硝酸2.76gの混合物を約6時間加熱還流して透明液を得た。この液にジ-n-ブチルアミン0.3gと水1.3gを加えさらに3時間還流させた。この液をエタノールで2倍に希釈し、流延法によりガラス上に塗布し、50℃で1時間乾燥した後、電気炉に投入し、室温より昇温速度10℃/1分で加熱し、500℃で30分焼成したところ、膜厚260nm、屈折率1.39の透明シリカ膜が得られた。

【0014】実施例5

エタノール64gにD-フルクトース21.6gを分散させ、テトラエトキシシラン25g、60%硝酸2.76を加えて約3時間還流させ淡黄色の透明液を得た。ジ-n-ブチルアミン3gと水1.3gを加えて、さらに3時間還流させた。この液をエタノールで2倍に希釈し

て、実施例4と同様にしてガラス基板上にスピコートし、乾燥、ブリーク、焼成したところ膜厚約110nm、屈折率1.37のシリカ膜が得られた。

【0015】実施例6

実施例1で得られた塗布液について、洗浄した5cm角の石英ガラスに、500rpmで5秒、1000rpmで60秒の条件でスピコートし、風乾した後、室温より昇温速度10℃/1分で加熱し、500℃に到達したところで30分保持したところ、膜厚188nm、屈折率1.39の透明シリカ膜が得られた。到達温度を変えて同様の実験を行い、下記の物性を持つ焼成膜を得た。

到達温度 (℃)	膜厚 (nm)	屈折率
600	186	1.39
700	178	1.39
800	180	1.40
900	180	1.40